

10/529182

JC06 Rec'd PTO 24 MAR 2005

DOCKET NO.: 268012US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Eckhard STROEFER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/10381

INTERNATIONAL FILING DATE: September 18, 2003

FOR: WORKING UP OF REACTION DISCHARGES FROM PHOSGENATION REACTORS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 45 584.8	27 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/10381. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

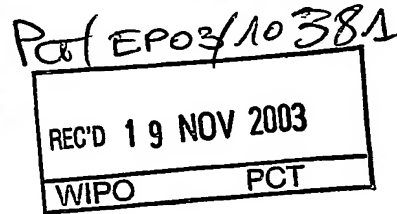
(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2005

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 1 0 3 8 1

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 45 584.8

Anmeldetag: 27. September 2002

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phos-
genierreaktoren

IPC: C 07 C, B 01 D, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waller

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Schichtverdampfer um eine Vorrichtung handelt, die keine bewegten Teile aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Schichtverdampfer um einen Fallfilmverdampfer handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension in zwei oder mehreren hintereinandergeschalteten Schichtverdampfern, die auf verschiedenen Druckstufen arbeiten, aufgearbeitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schichtverdampfer bei einem Druck von 0,5 bar bis 25 bar arbeitet und der zweite Schichtverdampfer einen Druck aufweist, der 0,01 bar bis 1 bar geringer ist, als der Druck des ersten Schichtverdampfers.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Suspension das Carbamylchlorid in einer Menge von 0,01 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des herzustellenden Isocyanats, vorliegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension als zusätzliche feste Bestandteile Aminhydrochloride und Harnstoffe enthält.

40

8. Produktionsanlage zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, enthaltend einen Reaktor, in dem die Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen stattfindet und
- 5 mindestens einen Schichtverdampfer, dem der Reaktionsaustrag des Reaktors, welcher in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, vorliegt, zugeführt wird.
- 10 9. Verwendung von Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren, wobei die Reaktionsausträge in Form einer Suspension vorliegen, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält.

15

20

25

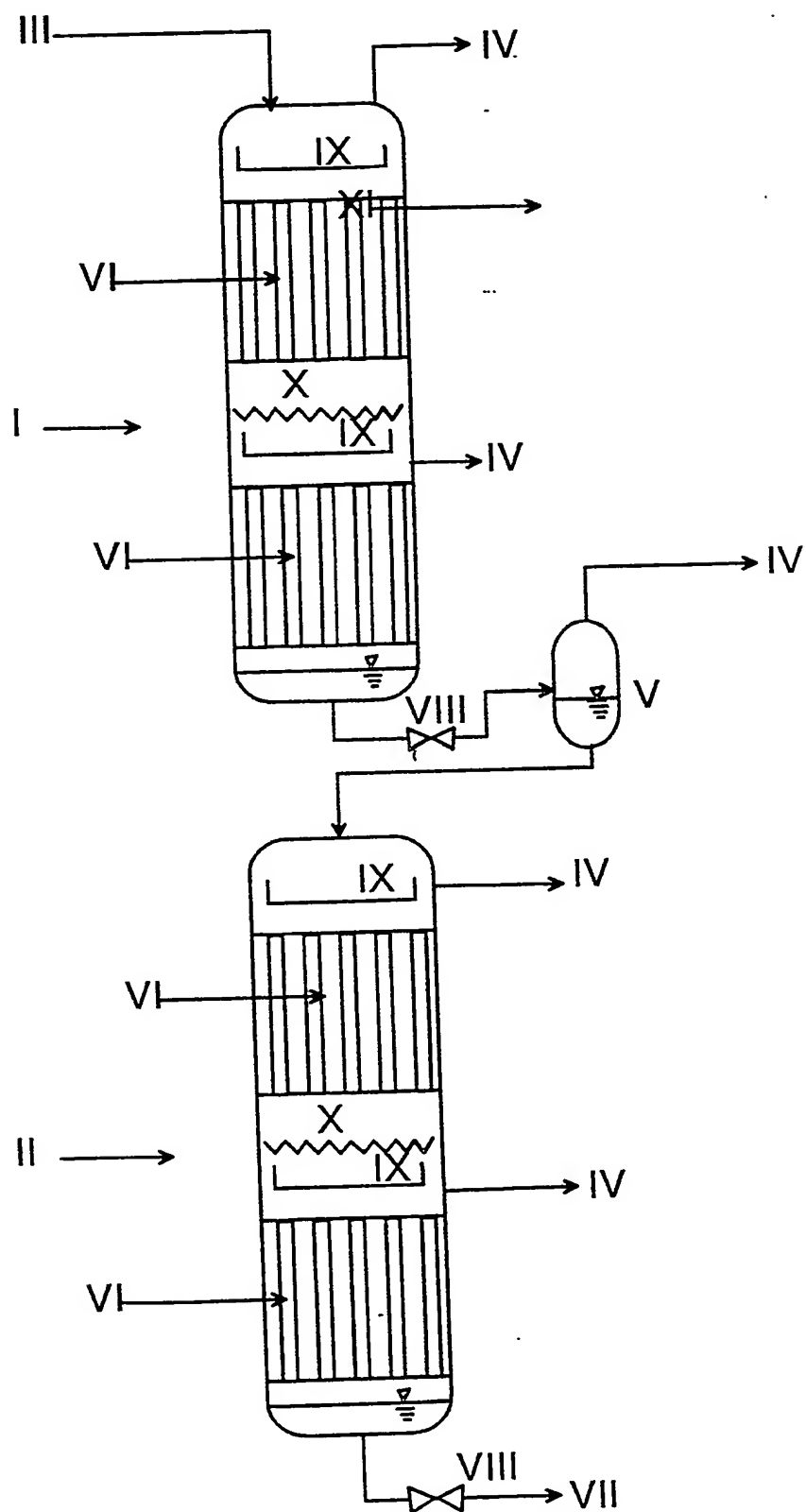
30

35

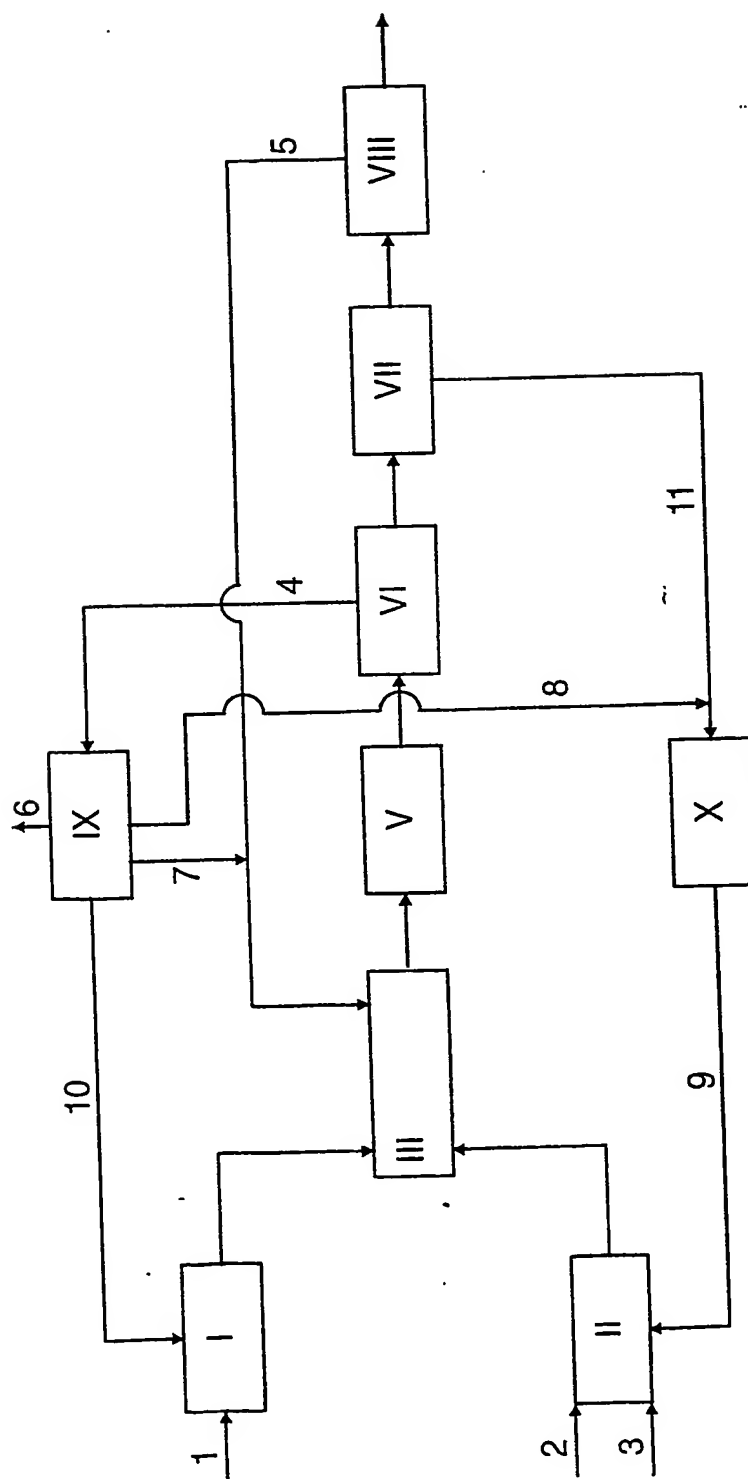
40

45

Figur 1



Figur 2



Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride

10 als Feststoff enthält, vorliegt, und diese Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird, sowie eine Produktionsanlage zur Durchführung dieses Verfahrens.

Es sind bereits zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen bekannt.

15 Beispielsweise beschreibt US 3,140,305 ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen reinem aromatischem Diisocyanat durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen und anschließender Destillation der Umsetzungsprodukte.

20 Es ist weiterhin bekannt, dass die Verwendung eines hohen Phosgenüberschusses gegenüber den eingesetzten Aminogruppen zu hohen Selektivitäten bezüglich des hergestellten Isocyanats führt und somit einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens haben kann. Mit zunehmendem Verhältnis von Phosgen

25 zu Aminogruppen steigt jedoch der Phosgen-Hold-Up der Anlage, wobei aufgrund der Giftigkeit von Phosgen ein möglichst geringer Phosgen-Hold-Up der Anlage angestrebt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung

30 von Isocyanaten bereitzustellen, welches es gestattet, die Umsetzung mit möglichst geringen Ausbeuteverlusten bei gleichzeitig möglichst niedrigem Phosgen-Hold-Up durchzuführen.

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass der Reaktionsaustrag aus dem Phosgenierreaktor, welcher in Form einer Suspension

35 vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, zur Aufarbeitung in einen Schichtverdampfer überführt wird. Die Lösung der Aufgabe war für den Fachmann überraschend, da bisher gegen den Einsatz von

40 Feststoffen in Schichtverdampfer, insbesondere in Dünnschichtverdampfer, erhebliche Vorurteile bestanden.

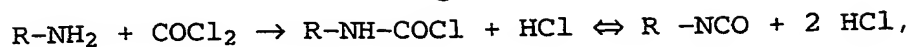
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen

45 in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, dadurch

gekennzeichnet, dass die Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird.

- Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von
- 5 Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren, wobei die Reaktionsausträge in Form einer Suspension vorliegen, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält.
- 10 Schließlich ist Gegenstand der Erfindung eine Produktionsanlage zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, enthaltend einen Reaktor, in dem die Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen stattfindet und
- 15 mindestens einen Schichtverdampfer, dem der Reaktionsaustrag des Reaktors, welcher in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, vorliegt, zugeführt wird.
- 20 Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein beliebiges primäres Amin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden aromatische Amine, insbesondere solche der Diaminodiphenylmethanreihe oder deren höheren Homologen eingesetzt. Beispiele sind Methylen-diphenylamin (MDA; einzelne Iso-
- 25 mere, Isomerengemisch und/oder Oligomere davon), Toluylen-diamin (TDA), n-Pentylamin, 6-Methyl-2-heptanamin, Cyclopentylamin, R,S-1-Phenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2,6-Xylidin, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylamin, 2-(N,N-Diisopropylamino)ethylamin, C11-Neodiamin, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon und 4-Amino-
- 30 methyl-1,8-octandiamin. Bevorzugt verwendet werden MDA und TDA. Da Verfahren kann auch für aliphatische Amine verwendet werden. Hier ist die Verwendung für 1,6-Diaminohexan und für Isophorondiamin bevorzugt.
- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich entsprechend zur Herstellung von beliebigen Isocyanaten. Besonders vorteilhaft kann das Verfahren zur Herstellung von Methylen(diphenyldiisocyanat) (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI) angewandt werden.
- 40 Bei der Herstellung von Isocyanat durch Umsetzung von einem primären Amin mit Phosgen bildet sich gemäß nachstehendem Reaktionsschema in einem ersten schnellen Schritt intermediär Carbamylchloride, die sich in der Geschwindigkeit bestimmenden, langsamen Schritt in einer Gleichgewichtsreaktion zu Isocyanaten und HCl
- 45 zersetzen:

3



wobei R ein organischer Rest ist.

Ferner kann der entstehende Chlorwasserstoff mit Aminen zu Amin-
5 hydrochloriden ($\text{R-NH}_3^+\text{Cl}^-$) reagieren.

Die Umsetzung von Phosgen mit Diamin erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren in einem Reaktor. Hierbei kann es sich um alle üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Reaktoren handeln,
10 die zur Phosgenierung, bevorzugt zur kontinuierlichen Phosgenierung, geeignet sind und den üblichen Drücken standhalten. Geeignete Materialien sind z.B. Metalle, wie Stahl, Silber oder Kupfer, Glas, Keramik oder homogenen oder heterogenen Gemischen daraus. Bevorzugt werden Stahlreaktoren verwendet.

15

Es können im allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Reaktorbautypen verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Rohrreaktoren, Kolonnen und Rührkessel.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Vermischung der Reaktanten (Amin und Phosgen) in einer Mischeinrichtung, die sich durch eine hohe Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstromes auszeichnet. Bevorzugt werden als Mischeinrichtung eine Rotationsmischeinrichtung, eine Mischpumpe oder
25 eine Mischdüse verwendet, die dem Reaktor vorangestellt ist. Besonders bevorzugt wird eine Mischdüse verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst kontinuierliche, halbkontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren. Bevorzugt
30 sind kontinuierliche Verfahren.

Die Umsetzung von Amin mit Phosgen kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase erfolgen. Bei den Umsetzungsbedingungen, wie beispielsweise Druck und Temperatur, handelt es sich im
35 allgemeinen um die aus dem Stand der Technik bekannten Parameter.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Flüssigphase durchgeführt.

40 Bei einer Umsetzung von Amin mit Phosgen in der Flüssigphase kann dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein inertes Lösungsmittel beigesetzt werden. Dieses inerte Lösungsmittel ist üblicherweise ein organisches Lösungsmittel oder Gemische davon. Dabei sind Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Toluol, Hexan,
45 Diethylisophthalat (DEIP), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Benzol und deren Gemische bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Chlorbenzol. Das inerte Lösungsmittel kann bevorzugt zu

Beginn der Umsetzung dem Amin zugesetzt werden. Das inerte Lösungsmittel wird üblicherweise in einer Menge von 5 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 500 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten Amin, verwendet.

5

Das aus dem Reaktor austretende Umsetzungsgemisch (Reaktionsaustrag) liegt in Form einer Suspension vor. Diese Suspension enthält das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und noch nicht zersetzte Carbamylchloride als Feststoffe. Gegebenenfalls

10 enthält die aus dem Reaktor austretende Suspension weiterhin Aminhydrochloride und/oder Harnstoffe (R-NH-CO-NH-R) als Feststoffe.

Üblicherweise liegen in der Suspension (Reaktionsaustrag)

15 Carbamylchloride in einer Menge von 0,01 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor. Dabei liegt im allgemeinen bei der Herstellung von MDI das Carbamoylchlorid in einer Menge von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der her-

20 zustellenden Isocyanats, vor. Bei der Herstellung von TDI liegt im allgemeinen das Carbamoylchlorid in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor.

25 Weiterhin liegen im allgemeinen in der Suspension (Reaktionsaustrag) Aminhydrochloride in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor.

30 Schließlich liegen im allgemeinen in der Suspension (Reaktionsaustrag) Harnstoffe in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor.

35 Als Schichtverdampfer werden im Rahmen dieser Erfindung alle Vorrichtungen verstanden, bei denen die flüssige Phase des zu verdampfende Medium in einer Schicht über der Heizfläche aufgebracht wird, und an dieser rückvermischungsfrei zum Zwecke der Verdampfung entlang transportiert wird. Die Schicht wird auf der

40 einer Seite durch die Heizfläche und auf der anderen Seite durch die gasförmige Phase begrenzt. Der Fallfilmverdampfer und der Dünnschichtverdampfer sind Beispiele für Schichtverdampfer.

Üblicherweise weist die im Schichtverdampfer zu verdampfende Flüssigkeit bzw. Suspension eine Schichtdicke von 0,01 bis 10 mm, bevorzugt von 0,1 bis 6 mm, besonders bevorzugt von 1 bis 3 mm auf.

5

In einer möglichen Ausführungsform können Dünnschichtverdampfer als Schichtverdampfer verwendet werden. Dünnschichtverdampfer sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie beschrieben. Im allgemeinen dienen Dünnschicht-

- 10 verdampfer zur Verdampfung temperaturempfindlicher Substanzen von hochsiedenden Rückständen und für die Konzentration von temperaturlabilen Stoffen, wobei eine Flüssigkeit durch Abrieseln lassen, Einwirkung von Zentrifugalkraft, Wischern oder dergleichen zu dünnen Schichten auf beheizte Flächen aufgebracht wird.

15

Beispiele für geeignete Dünnschichtverdampfer sind beispielsweise Vorrichtungen, wobei der Flüssigkeitsfilm mechanisch erzeugt wird, beispielsweise sogenannte SAMBAY- und LUWA-Dünnschichtverdampfer sowie Sako-Dünnschichtverdampfer und ALFA-LAVAL-

- 20 Centrithermverdampfer.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Schichtverdampfer verwendet, die keine bewegten Teile aufweisen. Beispiele hierfür sind Fallfilmverdampfer (auch als Fallstromverdampfer oder Fall-

- 25 schichtverdampfer bezeichnet) oder auch Wendelrohrverdampfer.

Bevorzugt werden im Rahmen dieser Erfindung Fallfilmverdampfer als Schichtverdampfer verwendet.

- 30 Üblicherweise wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schichtverdampfer, bevorzugt der verwendete Fallfilmverdampfer, bei Drücken von 0,5 mbar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, betrieben.

- 35 Sofern es sich bei dem herzustellenden Isocyanat um TDI handelt, wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schichtverdampfer, bevorzugt der verwendete Fallfilmverdampfer, bei Drücken von 0,5 mbar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, insbesondere
40 von 2 bis 17 bar, betrieben.

- Sofern es sich bei dem herzustellenden Isocyanat um MDI handelt, wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schichtverdampfer, bevorzugt der verwendete Fallfilmverdampfer, bei Drücken
45 von 0,5 mbar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, insbesondere von 1,5 bis 10 bar, betrieben.

Die Temperatur im Schichtverdampfer liegt üblicherweise zwischen 30°C und 300°C, bevorzugt zwischen 50°C und 200°C.

Die Verweilzeit der zu verdampfenden Flüssigkeit hängt von der eingestellten Temperatur ab. Üblicherweise beträgt die Verweilzeit im Schichtverdampfer von 5 Sekunden bis 20 Minuten, bevorzugt von 20 Sekunden bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 40 Sekunden bis 400 Sekunden. Zur Erreichung der gewünschten Verweilzeit kann es sinnvoll sein, zwei oder mehr, bevorzugt zwei, Schichtverdampfer in Serie zu schalten. Die oben genannten Verweilzeiten beziehen sich dann auf die Summe der Verweilzeiten in den in Serie geschalteten Schichtverdampfern.

Die Strömungsführung für die Suspensionsphase und die Flüssigphase kann im Gleich- und im Gegenstrom erfolgen. Bevorzugt werden im verwendeten Schichtverdampfer flüssige und gasförmige Phase im Gegenstrom gefahren.

In einer möglichen Ausführungsform wird die Suspension (Reaktionsaustrag) in zwei, oder gegebenenfalls mehr als zwei, hintereinandergeschalteten Schichtverdampfern aufgearbeitet. In einer bevorzugten Ausführungsform arbeiten die zwei hintereinandergeschalteten Schichtverdampfer auf verschiedenen Druckstufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden zwei Schichtverdampfer eingesetzt, wobei der erste Schichtverdampfer bei einem Druck von 0,5 bar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, arbeitet und der zweite Schichtverdampfer einen Druck aufweist, der 0,01 bar bis 1 bar, bevorzugt 0,02 bar bis 0,5 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 bar geringer ist, als der Druck des ersten Schichtverdampfers.

Sofern mehr als zwei Schichtverdampfer in Serie geschaltet werden, so arbeitet der erste Schichtverdampfer bei einem Druck von 0,5 bar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, arbeitet und jeder weitere Schichtverdampfer weist einen Druck auf, der um jeweils 0,01 bar bis 1 bar, bevorzugt 0,05 bar bis 0,2 bar geringer ist, als der Druck des vorhergehenden Schichtverdampfers.

7

Eine bevorzugte Bauart für den Einsatz von Schichtverdampfern in der Aufarbeitung Reaktionsausträge ist in Figur 1 dargestellt:

Figur 1 veranschaulicht zwei hintereinandergeschalteten Fallfilm-
5 verdampfereinheiten I und II. In Figur 1 bedeutet:

- I erster Fallfilmverdampfer
- II zweiter Fallfilmverdampfer
- III Zufuhr Reaktorausstrag
- 10 IV Abfuhr Gasphase
- V Phasentrennbehälter
- VI Rohrbündel mit mantelseitiger Beheizung
- VII Entnahme Wertprodukt (flüssig)
- VIII Druckreduziereinrichtung
- 15 IX Flüssigkeitsverteiler
- X Flüssigkeitssammler

Fallfilmverdampfer I arbeitet bei einem Druck $> 0,5$ bar, bevorzugt 1 bis 5 bar absolut; II bei einem Druck, der unter dem
20 von I liegt, jedoch bevorzugt > 3 mbar, ganz besonders bevorzugt > 50 mbar ist.

Auf den Kopf von I wird der suspensionsartige Reaktionsaustrag gegeben. Gegebenenfalls wird der Reaktionsaustrag vor der Aufgabe auf den Kopf von I noch einmal durch eine Druckreduziereinrichtung, bevorzugt ein Druckreduzierventil, geführt, und einem Phasentrennbehälter zugeführt, um den Druck auf den Betriebsdruck von I zu senken. Die aus dem Phasentrennbehälter entnommene Suspension gelangt dann nach Aufgabe auf den Kopf von
30 I zunächst in einen Verteiler, wie z.B. einen Lochkastenverteiler und wird von dort auf Rohre eines Rohrbündels verteilt.

Die Rohre haben einen Außendurchmesser von 10 mm bis 100 mm, bevorzugt von 25 mm bis 250 mm. Die Länge der Rohre ist zwischen
35 0,5 m bis 15 m, bevorzugt 3 m bis 9 m. Die Anzahl der Rohre pro Fallfilmverdampfer beträgt üblicherweise 10 bis 10000, bevorzugt 100 bis 1000 Rohre.

Die Rohre haben beispielsweise einen Außendurchmesser von 38 mm,
40 eine Wandstärke von 2,3 mm und eine Länge von 6000 mm. Es sind beispielsweise etwa 560 Rohre vorhanden. Am unteren Ausgang der Rohre wird die Suspension gesammelt und einem weiteren Verteiler zugeführt. Wieder folgt ein Rohrbündel wie oben angegeben.

8

Am unteren Teil dieses Rohrbündels folgt eine Standhaltung über die die Suspension über ein Ventil in ein Entspannungsgefäß zwecks Druckanpassung an II gegeben wird. II ist analog I konstruiert.

5

Die vorrangig flüssige Suspensionsphase hat in jeder Einheit Verteiler - Rohrbündel eine Verweilzeit von etwa 10 sec. Daraus folgt eine Gesamtverweilzeit von ca. $4 \times 10 \text{ sec} = 40 \text{ sec}$. Durch Oberflächenstrukturierung kann die Verweilzeit von Feststoffen

- 10 gegenüber der rein flüssigen Phase nochmals um etwa den Faktor drei erhöht werden. Damit ergibt sich eine maximale Verweilzeit in der Summe der Einheiten I und II von ca. 2 min.

- 15 Innerhalb von 40 sec Verweilzeit können Carbamylchloride bei einer Wandtemperatur von 150°C von anfänglich 0,1 bis 0,01 Gew.-% auf 1 ppm Gehalt, bezogen auf die Anfangsmenge an Carbamoylchlorid abgebaut werden. Durch die Oberflächenstrukturierung ist sogar der Abbau von 10 bis 0,1 Gew.-% auf 1 ppm möglich.

- 20 Die flüssige Phase wird nun einer weiteren Aufarbeitung zugeführt, die je nach hergestelltem Isocyanat verschieden sein kann. I. a. wird nun im nächsten Schritt das inerte Lösungsmittel abgetrennt. Dies kann in einer Kolonne erfolgen oder wieder in einem Schichtverdampfer bevorzugt einem Fallfilmverdampfer.

25

Die entnommenen Gasphasen, die hauptsächlich aus HCl und Phosgen, und zu einem geringeren Teil aus dem Lösungsmittel und in Spuren aus dem Isocyanat bestehen, werden einer weiteren Aufarbeitung zugeführt, wobei HCl und Phosgen getrennt werden. Evt. Spuren

- 30 Isocyanat und/oder Lösungsmittel verbleiben im Phosgen. Das Phosgen wird in den Reaktionsteil zurückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer Produktionsanlage durchgeführt, die einen Reaktor, in dem die Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen stattfindet und

- 35 mindestens einen Schichtverdampfer, dem der Reaktionsaustrag des Reaktors zugeführt wird, welcher in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, umfasst.

- 40 Neben Reaktor und Schichtverdampfer umfasst die Produktionsanlage im allgemeinen weiterhin die aus dem Stand der Technik bekannten Reaktionsstufen, wie beispielsweise Vorlagebehälter, Mischvorrichtungen und Aufarbeitungsstufen.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Produktionsanlage soll anhand eines allgemeinen Verfahrensschemas gemäß Figur 2 näher erläutert werden. In Figur 2 bedeutet:

5

- I Phosgenvorlage
- II Aminvorlage
- III Mischvorrichtung
- V Reaktor
- 10 VI Schichtverdampfer
- VII Zweite Aufbereitungsvorrichtung.
- VIII Isocyanatvorlage
- IX Phosgenaufarbeitung
- X Lösungsmittelaufarbeitung
- 15 1 Zufuhr Phosgen
- 2 Zufuhr Amin
- 3 Zufuhr inertes Lösungsmittel
- 4 Abgetrennter Chlorwasserstoff und inertes Lösungsmittel
- 5 Rückgeführter Isocyanatstrom (optional)
- 20 6 Ausgetragener Chlorwasserstoff
- 7 Abgetrenntes Isocyanat
- 8, 11 Abgetrenntes inertes Lösungsmittel
- 9 Aufgearbeitetes inertes Lösungsmittel
- 10 Aufgearbeitetes Phosgen

25

Das Amin aus der Aminvorlage II und Phosgen, aus der Phosgenvorlage I werden in einer geeigneten Mischvorrichtung III vermischt. In einer optionalen Ausführungsform wird zusätzlich das Gemisch aus Amin und Phosgen mit rückgeführten Isocyanat als

30 Lösungsmittel vermischt. Nach dem Vermischen wird das Gemisch in einen Reaktor V überführt. Ebenfalls sind Vorrichtungen verwendbar, die sowohl Misch- als auch Reaktionsvorrichtung darstellen, beispielsweise Rohrreaktoren mit angeflanschten Düsen.

35 Bei der Aufbereitungsvorrichtung VI handelt es sich um einen Schichtverdampfer in einer der vorstehend beschriebenen Ausführungsformen. Üblicherweise wird hier vom Isocyanatstrom Chlorwasserstoff und gegebenenfalls inertes Lösungsmittel und/oder geringe Anteile des Isocyanatstroms abgetrennt.

40

Bei der Aufbereitungsvorrichtung VII handelt es sich um eine übliche Destillationseinheiten oder um einen weiteren Schichtverdampfer. In der zweiten Trennvorrichtung VII wird bevorzugt inertes Lösungsmittel abgetrennt und anschließend aufgearbeitet (X) und der Aminvorlage II wieder zugeführt.

45 arbeitet (X) und der Aminvorlage II wieder zugeführt.

10

Gegenstand der Erfindung ist neben dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Produktionsanlage weiterhin die Verwendung von Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren, wobei die Reaktionsausträge in Form einer Suspension vorliegen, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält. Für die erfindungsgemäße Verwendung gelten entsprechend die vorstehend zum Verfahren und der Produktionsanlage dargelegten bevorzugten Ausführungsformen.

10

Die Verwendung von Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren führt zu folgenden Vorteilen:

- 15 • Der Phosgen-Hold-up der Gesamtanlage wird nachhaltig gesenkt, was ein wesentliches Sicherheitsmerkmal darstellt.
- Eine Produktionsanlage kann so konstruiert werden, dass die einzelnen schlanken Apparate individuell gekammert sind und eine Einhausung der Gesamtanlage entfallen kann.
- 20 • Die Investkosten werden gesenkt, d.h. die Wirtschaftlichkeit erhöht.

Der Schichtverdampfer hat dabei folgende Aufgaben:

- 25 • Schonendes Verdampfen von Phosgen und HCl.
- Bereitstellen einer weitgehend rückvermischungsfreien Strömung mit Überlagerung von chemischen Reaktionen, besonders der Zersetzung des Carbamylchlorids in Wertprodukt Isocyanat und HCl.
- 30 • Einbringen von Verdampfungs- und Reaktionswärme.
- Weitgehendes Abreichern von Phosgen, HCl, suspendierten Feststoffen und gelösten Reaktanten (etwa 0,5 % bis 0,01 ppm).

35

40

45

Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride
10 als Feststoff enthält, vorliegt, und diese Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird, sowie eine Produktionsanlage zur Durchführung dieses Verfahrens.

15

20

25

30

35

40

45